



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01G 25/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/02213 (43) Date de publication internationale: 23 janvier 1997 (23.01.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01003</p> <p>(22) Date de dépôt international: 28 juin 1996 (28.06.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/07979 3 juillet 1995 (03.07.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUBERT, Maryline [FR/FR]; La Métairie de Saint-Eloi, F-17540 Angliers (FR). BIRCHEM, Thierry [FR/FR]; 79, rue Pascal, F-75013 Paris (FR). BLANCHARD, Gilbert [FR/FR]; 5, allée des Acacias, Lagny-le-Sec, F-60330 Le Plessis-Belleville (FR). TOURET, Olivier [FR/FR]; 20, rue Général-Guillaumat, F-17000 La Rochelle (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, FI, JP, KR, MX, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: COMPOSITION BASED ON ZIRCONIUM OXIDE AND CERIUM OXIDE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDE DE CERIUM, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A zirconium oxidebased composition containing cerium oxide and having a specific surface area of at least 30 m²/g after calcining for six hours at 900 °C. The composition is a pure solid solution of cerium oxide in zirconium oxide. In an alternative embodiment, the composition may further include a doping element and have a specific surface area of at least 25 m²/g after calcining for six hours at 1000 °C. A method for preparing such compositions is also disclosed, wherein a mixture containing a zirconium compound and a cerium IV compound is prepared in a liquid medium; the mixture is heated to over 100 °C; after heating, the resulting reaction medium is adjusted to a basic pH; the resulting precipitate is recovered; and said precipitate is calcined. If required, the doping element is added to the starting liquid mixture or to the reaction mixture obtained after the heating step.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne une composition à base d'oxyde de zirconium et comprenant de l'oxyde de cérium, possédant une surface spécifique d'au moins 30m²/g après calcination 6 heures à 900 °C et se présentant sous la forme d'une solution solide pure de l'oxyde de cérium dans l'oxyde de zirconium. Suyant un autre mode de réalisation, cette composition peut comprendre en outre un élément dopant et présenter une surface spécifique d'au moins 25 m²/g après calcination 6 heures à 1000 °C. Un procédé de préparation de ces compositions comprend les étapes suivantes: on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium IV; on chauffe ledit mélange à une température supérieure à 100 °C; on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique; on récupère le précipité ainsi obtenu; on calcine ledit précipité; l'élément dopant étant, le cas échéant, ajouté soit au mélange en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel obtenu à l'issue du chauffage.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MC	Monaco	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MD	République de Moldova	UA	Ukraine
EE	Estonie	MG	Madagascar	UG	Ouganda
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France	MR	Mananitanie	VN	Viet Nam

COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDE DE CERIUM.
PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION

5

La présente invention concerne une composition à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium, son procédé de préparation et son utilisation, notamment en catalyse.

On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). L'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs. Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter une surface spécifique importante même à température élevée. Par ailleurs, il est souvent intéressant d'utiliser ces catalyseurs sous forme d'oxydes mixtes ou de solutions solides.

Il existe donc un besoin en catalyseurs susceptibles de pouvoir être utilisés à température élevée et, pour cela, présentant une grande stabilité de leur surface spécifique

L'objet de l'invention est donc la mise au point d'une composition catalytique pouvant répondre à ce besoin.

Un autre objet de l'invention est de fournir des catalyseurs à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium et se présentant sous forme d'une solution solide.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'oxyde de zirconium et elle comprend de l'oxyde de cérium et elle est caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique d'au moins $30m^2/g$ après calcination 6 heures à $900^{\circ}C$ et en ce qu'elle se présente sous la forme d'une solution solide pure de l'oxyde de cérium dans l'oxyde de zirconium.

Par ailleurs, selon un autre mode de réalisation de l'invention, la composition est à base d'oxyde de zirconium et elle comprend de l'oxyde de cérium et elle est caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique supérieure à $25m^2/g$ après calcination 6 heures à $1000^{\circ}C$.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, la composition est à base d'oxyde de zirconium et elle comprend de l'oxyde de cérium et au moins un élément

dopant et elle est caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique d'au moins $25m^2/g$, plus particulièrement d'au moins $30m^2/g$ après calcination 6 heures à $1000^{\circ}C$.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation des compositions précédentes qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 - on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium IV;
 - on chauffe ledit mélange à une température supérieure à $100^{\circ}C$;
 - on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique;
 - on récupère le précipité ainsi obtenu;
- 10 - on calcine ledit précipité;

l'élément dopant précité étant, le cas échéant, ajouté soit au mélange en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel obtenu à l'issue du chauffage.

Selon une autre variante de l'invention, le procédé de préparation est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 15 - on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et au moins un oxychlorure de zirconium et, le cas échéant, un composé de l'élément dopant;
 - on met en présence ledit mélange et un composé basique, ce par quoi on fait précipiter le mélange;
 - on récupère le précipité ainsi obtenu;
- 20 - on calcine ledit précipité.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre et du dessin annexé dans lequel :

- 25 - la figure unique est un spectre de diffraction RX d'une composition de l'invention.
- 25 Les compositions de l'invention sont à base d'oxyde de zirconium. Elles comprennent en outre de l'oxyde de cérium.

Comme indiqué plus haut, la composition selon le premier mode de réalisation de l'invention est caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique d'au moins $30m^2/g$ après calcination 6 heures à $900^{\circ}C$ et en ce qu'elle se présente sous la forme d'une solution solide pure de l'oxyde de cérium dans l'oxyde de zirconium.

On entend ici et pour le reste de la description, par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

- 35 Pour ce mode de réalisation, la surface de la composition peut être d'au moins $40m^2/g$ après calcination 6 heures à $900^{\circ}C$. Des surfaces supérieures à $45m^2/g$ après calcination 6 heures à $900^{\circ}C$ peuvent même être obtenues.

L'autre caractéristique des compositions selon ce premier mode de réalisation est le fait qu'elles se présentent sous la forme d'une solution solide pure de l'oxyde de cérium dans l'oxyde de zirconium.

On entend par là que le cérium est présent totalement en solution solide dans le zirconium. Les spectres en diffraction RX de ces compositions révèlent en particulier, au sein de ces dernières, l'existence d'une phase unique clairement identifiable et correspondant à celle d'un oxyde de zirconium cristallisé dans le système cubique ou quadratique, traduisant ainsi l'incorporation du cérium dans le réseau cristallin de l'oxyde de zirconium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

10 Les compositions du second mode de réalisation présentent après calcination 6 heures à 1000°C une surface spécifique supérieure à $25\text{m}^2/\text{g}$. Elles peuvent aussi, selon une variante particulière, se présenter sous la forme d'une solution solide pure de l'oxyde de cérium dans l'oxyde de zirconium.

15 Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, la composition contient en outre un élément dopant. Cet élément dopant peut être choisi, seul ou en mélange, parmi les terres rares; les alcalino-terreux; l'aluminium; le thorium; le scandium; le gallium; le titane; le niobium; le tantal.

20 Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71. On peut mentionner plus particulièrement l'yttrium, le lanthane, le néodyme, le praséodyme, l'europium et le samarium.

Pour les alcalino-terreux, on peut citer plus particulièrement le magnésium, le calcium et le baryum.

25 Les compositions de ce mode de réalisation possèdent une surface d'au moins $25\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 6 heures à 1000°C. Cette surface peut être plus particulièrement d'au moins $30\text{m}^2/\text{g}$. Dans certains cas, cette surface peut atteindre au moins $40\text{m}^2/\text{g}$ et dépasser $45\text{m}^2/\text{g}$.

30 Ces mêmes compositions peuvent posséder par ailleurs une surface spécifique d'au moins $50\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $60\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 6 heures à 900°C.

Les compositions comprenant un dopant peuvent aussi se présenter sous la forme d'une solution solide de l'oxyde de cérium et du dopant dans l'oxyde de zirconium. Les spectres de diffraction RX de ces compositions sont du même type que ceux décrits plus haut.

35 Dans le cas des compositions comprenant comme dopant au moins le lanthane, celles-ci peuvent présenter une surface spécifique après calcination 6 heures à 1100°C d'au moins $5\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $10\text{m}^2/\text{g}$.

Exprimé sous forme d'oxydes, ici et pour l'ensemble de la description sauf indication contraire, les compositions selon l'invention contiennent généralement au moins 40% en poids de zirconium et au plus 60% en poids de cérium. Plus particulièrement, elles peuvent présenter un rapport atomique Zr/Ce égal ou supérieur à 5 1, c'est à dire des teneurs égales ou supérieures à 42% en poids de zirconium et égales ou inférieures à 58% en poids de cérium. Selon un autre mode de réalisation, les compositions selon l'invention contiennent au moins 51% en poids de zirconium et au plus 49% en poids de cérium. Ces proportions, selon des modes de réalisation encore plus particuliers de l'invention, peuvent être plus précisément d'au moins 55% en poids 10 de zirconium et d'au plus 45% en poids de cérium et encore plus particulièrement d'au moins 65% en poids de zirconium et d'au plus 35% en poids de cérium.

Selon d'autres modes de réalisation de l'invention, la proportion en cérium peut être d'au plus 30% et plus particulièrement d'au plus 20%.

La teneur minimale en cérium est de préférence d'au moins 1%, plus 15 particulièrement supérieure à 10% et encore plus particulièrement d'au moins 15%.

Lorsque les compositions de l'invention contiennent en outre un élément dopant, la teneur en cet élément, toujours exprimée sous forme oxyde, peut être comprise entre 0,1 et 50% en poids, notamment entre 0,1 et 45% en poids, plus particulièrement entre 0,1 et 20% en poids et de préférence entre 1 et 10% en poids, par rapport à l'ensemble 20 de la composition.

Enfin, on notera que les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre de l'hafnium. L'hafnium est un élément présent avec le zirconium dans les sources de zirconium disponibles actuellement. En fonction de la nature de cette source notamment, la teneur en hafnium exprimée en oxyde peut varier entre 0,01 et 25% par 25 rapport à l'ensemble de la composition.

Les procédés de préparation des compositions de l'invention vont maintenant être décrits.

Il existe deux variantes de procédé. La première variante concerne un procédé de thermohydrolyse, la deuxième variante un procédé de coprécipitation. La première 30 variante va être décrite ci-dessous.

Selon cette première variante, la première étape du procédé consiste à préparer un mélange en milieu liquide d'un composé du zirconium et d'un composé du cérium IV et, le cas échéant, de l'élément dopant. Les différents composés du mélange sont présents dans les proportions stoechiométriques nécessaires pour obtenir la 35 composition finale désirée.

Le milieu liquide est généralement l'eau.

Les composés sont de préférence des composés solubles. Ce peut être notamment des sels de zirconium et de cérium.

Le mélange peut être indifféremment obtenu soit à partir de composés initialement à l'état solide que l'on introduira par la suite dans un pied de cuve d'eau par exemple, soit encore directement à partir de solutions de ces composés puis mélange, dans un ordre quelconque, desdites solutions.

5 Les composés du zirconium peuvent être choisis parmi le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconyle ou le chlorure de zirconyle. Le nitrate de zirconyle est utilisé le plus généralement. Le chlorure de zirconyle convient particulièrement bien pour obtenir les produits de surfaces les plus élevées.

10 Dans le cas de la préparation de compositions comprenant en outre un élément dopant, celui-ci est habituellement apporté sous forme d'un sel par exemple sous forme de nitrate. L'introduction sous la forme d'un sol n'est pas exclue, lorsqu'un tel type de sol existe.

15 A titre de composés solubles dans l'eau du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. Il est avantageux d'utiliser des sels de pureté d'au moins 99,5 et plus particulièrement d'au moins 99,9%. La solution de sels de cérium IV peut contenir sans inconvénient du cérium à l'état céreux mais il est souhaitable qu'elle contienne au moins 85% de cérium IV. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction 20 de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le nitrate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui 25 constitue ici une matière première intéressante.

On notera ici que les solutions aqueuses de sels de cérium IV et de sels de zirconyle peuvent présenter une certaine acidité libre initiale. Selon la présente invention, il est autant possible de mettre en oeuvre une solution initiale de sels de cérium IV et de zirconium présentant effectivement une certaine acidité libre comme 30 mentionné ci-dessus, que des solutions qui auront été préalablement neutralisées de façon plus ou moins poussée. Cette neutralisation peut se faire par addition d'un composé basique au mélange précité de manière à limiter cette acidité. Ce composé basique peut être par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque. On peut alors définir de manière pratique un taux de neutralisation (r) de la solution initiale 35 de cérium et de zirconium par l'équation suivante :

$$r = \frac{n_3 - n_2}{n_1}$$

n1

5 dans laquelle n1 représente le nombre total de moles de Ce IV et de zirconium présentes dans la solution après neutralisation; n2 représente le nombre de moles d'ions OH⁻ effectivement nécessaires pour neutraliser l'acidité libre initiale apportée par
10 les solutions aqueuses de sel de cérium IV et de zirconium; et n3 représente le nombre total de moles d'ions OH⁻ apportées par l'addition de la base. Lorsque la variante "neutralisation" est mise en oeuvre, on utilise dans tous les cas une quantité de base qui doit être impérativement inférieure à la quantité de base qui serait nécessaire pour obtenir la précipitation totale des espèces hydroxydes cérium zirconium, cette quantité dépendant de la composition synthétisée. Dans la pratique, on se limite ainsi à des taux de neutralisation n'excédant pas 2.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé selon l'invention, à son chauffage.

15 La température à laquelle est mené ce traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, est supérieure à 100°C. Elle peut ainsi être comprise entre 100°C et la température critique du milieu réactionnel, en particulier entre 100 et 350°C, de préférence entre 100 et 200°C.

20 L'opération de chauffage peut être conduite en introduisant le milieu liquide contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé du type autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé peut varier entre une valeur supérieure à 1 Bar (10⁵ Pa) et 165 Bar (1,65. 10⁷ Pa), de préférence entre 5 Bar (5. 10⁵ Pa) et 165 Bar (1,65. 10⁷ Pa). Il 25 est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

On peut aussi effectuer le chauffage dans un réacteur ouvert pour les températures voisines de 100°C.

30 Le chauffage peut être conduit soit sous air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

35 La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

A l'issue de cette deuxième étape, on amène le milieu réactionnel ainsi obtenu à un pH basique. Cette opération est effectuée en ajoutant au milieu une base telle que par exemple une solution d'ammoniaque.

Par pH basique on entend une valeur du pH supérieure à 7 et de préférence supérieure à 8.

Bien que cette variante ne soit pas préférée, il est possible d'introduire au mélange réactionnel obtenu à l'issue du chauffage, notamment au moment de l'addition 5 de la base, le ou les éléments dopants notamment sous la forme qui a été décrite plus haut.

A l'issue de l'étape de chauffage, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation .

10 Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages, qui sont alors opérés à l'eau ou éventuellement avec une solution basique, par exemple une solution d'ammoniaque. Le lavage peut être effectué par remise en suspension dans l'eau du précipité et maintien de la suspension ainsi obtenue à une température qui peut aller jusqu'à 100°C. Pour éliminer l'eau résiduelle, le produit lavé peut éventuellement être 15 séché, par exemple à l'étuve ou par atomisation; et ceci à une température qui peut varier entre 80 et 300°C, de préférence entre 100 et 200°C.

Selon une variante particulière de l'invention, le procédé comprend un mûrissement.

20 Ce mûrissement peut s'effectuer directement sur le milieu réactionnel obtenu après addition d'une base pour se trouver en pH basique. Comme l'addition d'une base a pour effet de refroidir le milieu réactionnel, le mûrissement se fait en chauffant de nouveau celui-ci. La température à laquelle est chauffé le milieu est d'au moins 40°C, plus particulièrement d'au moins 60°C et encore plus particulièrement d'au moins 100°C. 25 Le mûrissement peut se faire à une température constante pendant une durée qui est habituellement d'au moins 30 minutes et plus particulièrement d'au moins 1 heure. Le mûrissement peut se faire à la pression atmosphérique ou éventuellement à une pression plus élevée.

30 Le mûrissement peut aussi s'effectuer sur une suspension obtenue après remise dans l'eau du précipité. On peut ajuster le pH de cette suspension à une valeur supérieure à 7 et de préférence supérieure à 8.

Il est possible de faire plusieurs mûrissements. Ainsi, on peut remettre en suspension dans l'eau, le précipité obtenu après l'étape de mûrissement et éventuellement un lavage puis effectuer un autre mûrissement du milieu ainsi obtenu. Cet autre mûrissement se fait dans les mêmes conditions que celles qui ont été décrites 35 pour le premier. Bien entendu, cette opération peut être répétée plusieurs fois.

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le précipité récupéré, après éventuellement lavage et/ou séchage, peut ensuite être calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité de la solution solide formée, et elle peut être

également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en oeuvre est plus élevée. Une telle calcination est généralement opérée sous air,

5 mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte ou sous atmosphère contrôlée (oxydante ou réductrice) n'est bien évidemment pas exclue.

En pratique, on limite généralement la température de calcination à un intervalle de valeurs comprises entre 300 et 1000°C.

10 Même après des calcinations à températures élevées, c'est à dire en particulier des températures supérieures à celles qui sont strictement nécessaires pour mettre clairement en évidence par rayons X la formation de la solution solide désirée, les compositions selon l'invention conservent des surfaces spécifiques tout à fait acceptables.

15 On peut procéder à une calcination en deux temps. Une première calcination peut être faite à température relativement faible, par exemple à 300-400°C, et une seconde à température plus élevée, par exemple à 500-800°C. Cette calcination en deux temps peut être conduite dans un même four comprenant des zones de chauffage différencierées.

La deuxième variante du procédé va maintenant être décrite.

20 La première étape de cette variante consiste à préparer un mélange comprenant un composé de cérium, de l'oxychlorure de zirconium ($ZrOCl_2$) et un composé de l'élément dopant.

25 Le composé de cérium peut être un composé de cérium III ou de cérium IV. Les composés de cérium III sont de préférence des composés solubles. Ce qui a été dit plus haut sur les composés de cérium et notamment de cérium IV et de l'élément dopant

ici. De préférence, on utilise un composé de cérium IV, un tel composé conduisant aux produits de surface les plus élevées. Les différents composés du mélange sont présents dans les proportions stoechiométriques nécessaires pour obtenir la composition finale désirée.

30 Dans une deuxième étape, on met en présence ledit mélange avec un composé basique. On peut utiliser comme base ou composé basique les produits du type hydroxyde ou carbonate. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino-terreux. On peut aussi 35 mentionner l'urée. L'ordre d'introduction des réactifs peut être quelconque, le composé basique pouvant être introduit dans le mélange ou inversement ou encore les réactifs pouvant être introduits simultanément dans le réacteur.

L'addition peut être effectuée en une seule fois, graduellement ou en continu, et elle est de préférence réalisée sous agitation. Cette opération peut être conduite à une température comprise entre la température ambiante (18 - 25°C) et la température de reflux du milieu réactionnel, cette dernière pouvant atteindre 120°C par exemple. Elle 5 est de préférence conduite à température ambiante.

On peut noter qu'il est possible, notamment dans le cas d'un procédé utilisant un composé de cérium III, d'ajouter soit au mélange de départ, soit lors de l'introduction du composé basique un agent oxydant tel que l'eau oxygénée.

A la fin de l'addition de la solution basique, on peut éventuellement maintenir 10 encore le milieu de réaction sous agitation pendant quelque temps, et ceci afin de parfaire la précipitation.

Il est aussi possible, à ce stade du procédé d'effectuer un mûrissement. Celui-ci peut être réalisé directement sur le milieu réactionnel obtenu après addition du composé basique ou sur une suspension obtenue après remise dans l'eau du précipité. Le 15 mûrissement se fait en chauffant le milieu. La température à laquelle est chauffé le milieu est d'au moins 40°C, plus particulièrement d'au moins 60°C et encore plus particulièrement d'au moins 100°C. Le milieu est maintenu ainsi à une température constante pendant une durée qui est habituellement d'au moins 30 minutes et plus particulièrement d'au moins 1 heure. Le mûrissement peut se faire à la pression 20 atmosphérique ou éventuellement à une pression plus élevée.

A l'issue de l'étape de précipitation, on récupère une masse d'un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique.

Les étapes de lavage et de calcination sont ensuite conduites de la même façon que celle décrite pour le premier mode de réalisation.

25 Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues dans les procédés mentionnés précédemment se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Ces compositions peuvent être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le 30 domaine de la catalyse, c'est à dire notamment des supports inertes thermiquement. Ce support peut être choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, la silice, les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins. Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement 35 (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu

par mélange de la composition avec le support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

Ces systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi particulièrement bien adaptés à, et donc utilisable dans la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déhydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénéation, la déshydrogénéation, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déhydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion.

Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux précieux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans ces compositions sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

Parmi les utilisations citées, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse post combustion automobile) constitue une application particulièrement intéressante.

De ce fait, l'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition ou d'un système catalytique tels que décrits plus haut à la fabrication de catalyseur pour post combustion automobile.

Enfin, les compositions de l'invention peuvent être utilisées dans la préparation de céramiques.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

A une solution de nitrate de cérium IV, on ajoute une solution de nitrate de zirconyle (nitrate de zirconyle cristallisé Prolabo) dans les proportions respectives en poids d'oxyde de 20/80. On ajoute de l'ammoniaque au mélange des deux solutions de manière à obtenir un rapport r tel que défini plus haut de 0,7. La concentration est ajustée à 80g/l puis la solution est portée 6h à 150°C. Après refroidissement, le pH du milieu réactionnel est amené à une valeur de 8,5 à l'aide d'une solution ammoniacale. La température est ensuite portée à 100°C. On élimine ensuite par décantation les eaux-mères et on ajoute la quantité équivalente d'eau. On chauffe de nouveau 1 heure

à 100°C. On filtre sous pression. Le gateau obtenu est calciné 6h à 900°C et 6h à 1000°C. Les surfaces spécifiques sont respectivement de 36 et 21m²/g.

L'analyse en diffraction RX (figure 1) montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une phase pure solution solide.

5

EXEMPLE 2

A une solution de nitrate de céryum IV, on ajoute une solution de nitrate de zirconyle (obtenu par attaque d'un carbonate de Zr par l'acide nitrique) dans les proportions respectives en poids d'oxyde de 20/80 et tel que le rapport r soit de 0,5. La 10 concentration est ajustée à 80 g/l puis la solution est portée 6 heures à 150°C. Après refroidissement, le pH du milieu réactionnel est amené à une valeur de 8,5 à l'aide d'une solution ammoniacale. La température est ensuite portée à 100°C. Après refroidissement, on élimine par décantation les eaux-mères et on ajoute une quantité 15 équivalente d'eau. Le milieu réactionnel est de nouveau porté à 100°C. Après décantation, le surnageant est éliminé, et le produit est séché par atomisation. La poudre obtenue est calcinée 2 heures à 650°C.

Les surfaces spécifiques de l'oxyde ainsi obtenu sont respectivement de 45 et 25 m²/g 6 heures à 900°C et 1000°C.

L'analyse en diffraction RX montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une 20 phase pure solution solide.

EXEMPLE 3

A une solution de nitrate de CeIV, on ajoute une solution de nitrate de zirconyle dans les proportions respectives en poids d'oxyde de 37/63 et tel que le rapport r soit de 25 0,35. La concentration est ajustée à 80 g/l, puis la solution est portée 6 heures à 150°C. Après refroidissement, le pH du milieu est amené à une valeur de 8,5 à l'aide d'une solution ammoniacale. Le milieu ainsi obtenu est filtré, puis calciné 2 heures à 400°C.

Les surfaces spécifiques de l'oxyde ainsi obtenu sont respectivement de 43 et 20 m²/g 6 heures à 900°C et 1000°C.

30 L'analyse en diffraction RX montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une phase pure solution solide.

EXEMPLE 4

A une solution de nitrate de CeIV, on ajoute une solution de chlorure de zirconyle 35 (obtenu par dissolution du sel cristallisé) dans les proportions respectives en poids d'oxyde de 20/80 et tel que le rapport r soit de - 0,07. La concentration est ajustée à 80 g/l, puis la solution est portée 6 heures à 150°C. Après refroidissement, le pH du milieu réactionnel est amené à une valeur de 8,5 à l'aide d'une solution ammoniacale.

La température est ensuite portée à 100°C. Après refroidissement, on élimine par décantation les eaux-mères et on ajoute une quantité équivalente d'eau. Le milieu réactionnel est de nouveau porté à 100°C. Après refroidissement, le produit est filtré.

Après calcination 6 heures à 900°C et 1000°C, les surfaces spécifiques des oxydes 5 sont respectivement de 40 et 29 m²/g.

L'analyse en diffraction RX montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une phase pure solution solide.

EXEMPLE 5

10 La solution de départ est constituée d'un mélange de nitrate de cérium IV, de nitrate de zirconyle et de nitrate de lanthane dans des proportions respectives en poids d'oxyde de 19/76/5% (rapport $r=0,5$). On procède comme dans l'exemple 2. La calcination du produit est effectuée 2 heures à 600°C.

Après calcination 6 heures à 900°C, 1000°C, et 1100°C, les surfaces spécifiques 15 sont respectivement de 60, 41 et 11 m²/g.

L'analyse en diffraction RX montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une phase pure solution solide.

EXEMPLE 6

20 La solution de départ est constituée d'un mélange de nitrate de cérium IV, de nitrate de zirconyle et de nitrate de praséodyme dans des proportions respectives en poids d'oxyde de 19/76/5% (rapport $r=0,5$). On procède comme dans l'exemple 2. La calcination du produit est effectuée 2 heures à 600°C.

Après calcination 6 heures à 900°C et 1000°C, les surfaces spécifiques sont 25 respectivement de 58 et 33 m²/g.

L'analyse en diffraction RX montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une phase pure solution solide.

EXEMPLE 7

30 A une solution de nitrate de CeIV, on ajoute une solution de nitrate de zirconyle et de nitrate de néodyme dans les proportions respectives en poids de 19/76/5 (rapport $r=0,5$). La concentration est ajustée à 80 g/l, puis la solution est portée 6 heures à 150°C. Après refroidissement, le pH du milieu est amené à une valeur de 8,5 à l'aide d'une solution ammoniacale. Le milieu ainsi obtenu est filtré puis calciné 2 heures à 35 400°C.

Les surfaces spécifiques de l'oxyde ainsi obtenu sont respectivement de 55 et 33 m²/g 6 heures à 900°C et 1000°C.

L'analyse en diffraction RX montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une phase pure solution solide.

EXAMPLE 8

5 La solution de départ est constituée d'un mélange de nitrate de cérium IV, de nitrate de zirconyle, de nitrate de lanthane et de nitrate de praséodyme dans des proportions respectives en poids d'oxyde de 18/72/5/5% (rapport $r=0,5$). On procède comme dans l'exemple 2. La calcination du produit est effectuée 2 heures à 800°C.

Après calcination 6 heures à 900°C, 1000°C et 1100°C, les surfaces spécifiques 10 sont respectivement de 64,49 et 13 m²/g.

L'analyse en diffraction RX montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une phase pure solution solide.

EXAMPLE 9

15 On précipite une solution d'un mélange de nitrate de CeIV, de nitrate de La et d'oxychlorure de Zr, dans des proportions respectives en poids d'oxydes de 17/5/78, à une concentration de 172 g d'oxyde/l par ajout de cette solution sur une solution ammoniacale. Après décantation de la pulpe obtenue, les eaux-mères sont éliminées et on ajoute une quantité équivalente d'eau. On chauffe 1 heure à 100°C. Après 20 décantation et élimination des eaux-mères, on ajoute de nouveau un volume équivalent d'eau, puis la suspension est filtrée. Le gâteau est ensuite calciné 2 heures à 400°C, puis 1 heure à 750°C. Après calcination 6 heures à 900°C et 6 heures à 1000°C, les surfaces spécifiques sont respectivement de 63 et 51 m²/g.

L'analyse en diffraction RX montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une 25 phase pure solution solide.

EXAMPLE 10

A une solution de nitrate de cérium IV, on ajoute une solution de nitrate de zirconyle (nitrate de zirconyle cristallisé Prolabo) dans les proportions respectives en 30 poids d'oxyde de 20/80. La concentration est ajustée à 80g/l puis la solution est portée 6h à 150°C. Après refroidissement, le pH du milieu réactionnel est amené à une valeur de 8,5 à l'aide d'une solution ammoniacale. La température est ensuite portée à 100°C. On élimine ensuite par décantation les eaux-mères et on ajoute la quantité équivalente d'eau. On chauffe de nouveau 1 heure à 100°C. On filtre sous pression. Le gateau 35 obtenu est remis en suspension pour séchage par atomisation. Le produit obtenu est calciné 6h à 900°C et 6h à 1000°C. Les surfaces spécifiques sont respectivement de 32 et 15m²/g.

EXEMPLE 11

On précipite une solution d'un mélange de nitrate de Celli et d'oxychlorure de Zr, dans des proportions respectives en poids d'oxydes de 20/80, à une concentration de 172 g d'oxyde/l par ajout de cette solution sur une solution ammoniacale contenant de 5 l'eau oxygénée. Après décantation de la pulpe obtenue, les eaux-mères sont éliminées et on ajoute une quantité équivalente d'eau. On chauffe 1 heure à 100°C. Après décantation et élimination des eaux-mères, on ajoute de nouveau un volume équivalent d'eau, puis la suspension est filtrée. Le gâteau est ensuite calciné 2 heures à 400°C. Après calcination 6 heures à 900°C et 6 heures à 1000°C, les surfaces spécifiques sont 10 respectivement de 35 et 25 m²/g.

L'analyse en diffraction RX montre que l'oxyde obtenu est sous la forme d'une phase pure solution solide.

REVENDICATIONS

- 1- Composition à base d'oxyde de zirconium comprenant de l'oxyde de cérium, caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique d'au moins $30\text{m}^2/\text{g}$ après 5 calcination 6 heures à 900°C et en ce qu'elle se présente sous la forme d'une solution solide pure de l'oxyde de cérium dans l'oxyde de zirconium.
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique d'au moins $40\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 6 heures à 900°C . 10
- 3- Composition à base d'oxyde de zirconium comprenant de l'oxyde de cérium, caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique supérieure à $25\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 6 heures à 1000°C .
- 15 4- Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une solution solide pure de l'oxyde de cérium dans l'oxyde de zirconium.
- 5- Composition à base d'oxyde de zirconium comprenant de l'oxyde de cérium et au moins un élément dopant, caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique d'au moins $25\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $30\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 6 heures à 1000°C . 20
- 6- Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique d'au moins $40\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 6 heures à 1000°C . 25
- 7- Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle possède une surface spécifique d'au moins $50\text{m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $60\text{m}^2/\text{g}$ après calcination 6 heures à 900°C .
- 30 8- Composition selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une solution solide pure de l'oxyde de cérium et de l'élément dopant dans l'oxyde de zirconium.
- 9- Composition selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisée en ce que l'élément dopant est choisi, seul ou en mélange, parmi les terres rares; les alcalino-terreux; l'aluminium; le thorium; le scandium; le gallium; le titane; le niobium; le tantale. 35

10- Composition selon l'une des revendications 4 à 9, caractérisée en ce que l'élément dopant est le lanthane et en ce qu'elle présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 1100°C d'au moins 5m²/g, plus particulièrement d'au moins 10m²/g.

5 11- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, exprimé sous forme d'oxyde, au moins 40% en poids de zirconium et au plus 60% en poids de cérium.

10 12- Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport atomique Zr/Ce égal ou supérieur à 1.

13- Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle présente au moins 51% en poids de zirconium et au plus 49% en poids de cérium et plus particulièrement au moins 55% en poids de zirconium et d'au plus 45% en poids de cérium et encore plus particulièrement d'au moins 65% en poids de zirconium et au plus 35% en poids de cérium.

14- Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle comprend, exprimé sous forme d'oxyde entre 0,1 et 50 % en poids, notamment entre 0,1 et 45 % en poids, plus particulièrement entre 0,1 et 20% en poids d'un élément dopant.

15 15- Composition selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend, exprimé sous forme d'oxyde, 0,01 à 25% en poids d'hafnium.

25 16- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium IV;

30 - on chauffe ledit mélange à une température supérieure à 100°C;
- on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique;
- on récupère le précipité ainsi obtenu;
- on calcine ledit précipité;
l'élément dopant précité étant, le cas échéant, ajouté soit au mélange en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel obtenu à l'issue du chauffage.

35

17- Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'on utilise comme composés du zirconium et du cérium le nitrate de zirconyle ou le chlorure de zirconyle et le nitrate de cérium ou le nitrate céri-ammoniacal.

5 18- Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce qu'on ajoute un composé basique au mélange en milieu liquide précité afin de limiter l'acidité libre dudit mélange.

10 19- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et au moins un oxychlorure de zirconium et, le cas échéant un composé de l'élément dopant;
- on met en présence ledit mélange et un composé basique, ce par quoi on fait précipiter le mélange;

15 - on récupère le précipité ainsi obtenu;

- on calcine ledit précipité.

20 20- Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on utilise un composé de cérium IV.

20 21- Procédé selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce qu'on utilise comme composé du cérium le nitrate de cérium ou le nitrate céri-ammoniacal.

25 22- Procédé selon l'une des revendications 16 à 21, caractérisé en ce qu'on effectue un mûrissement du milieu réactionnel obtenu après chauffage et retour au pH basique ou du milieu obtenu après précipitation du mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium IV et au moins un oxychlorure de zirconium par ajout d'un composé basique.

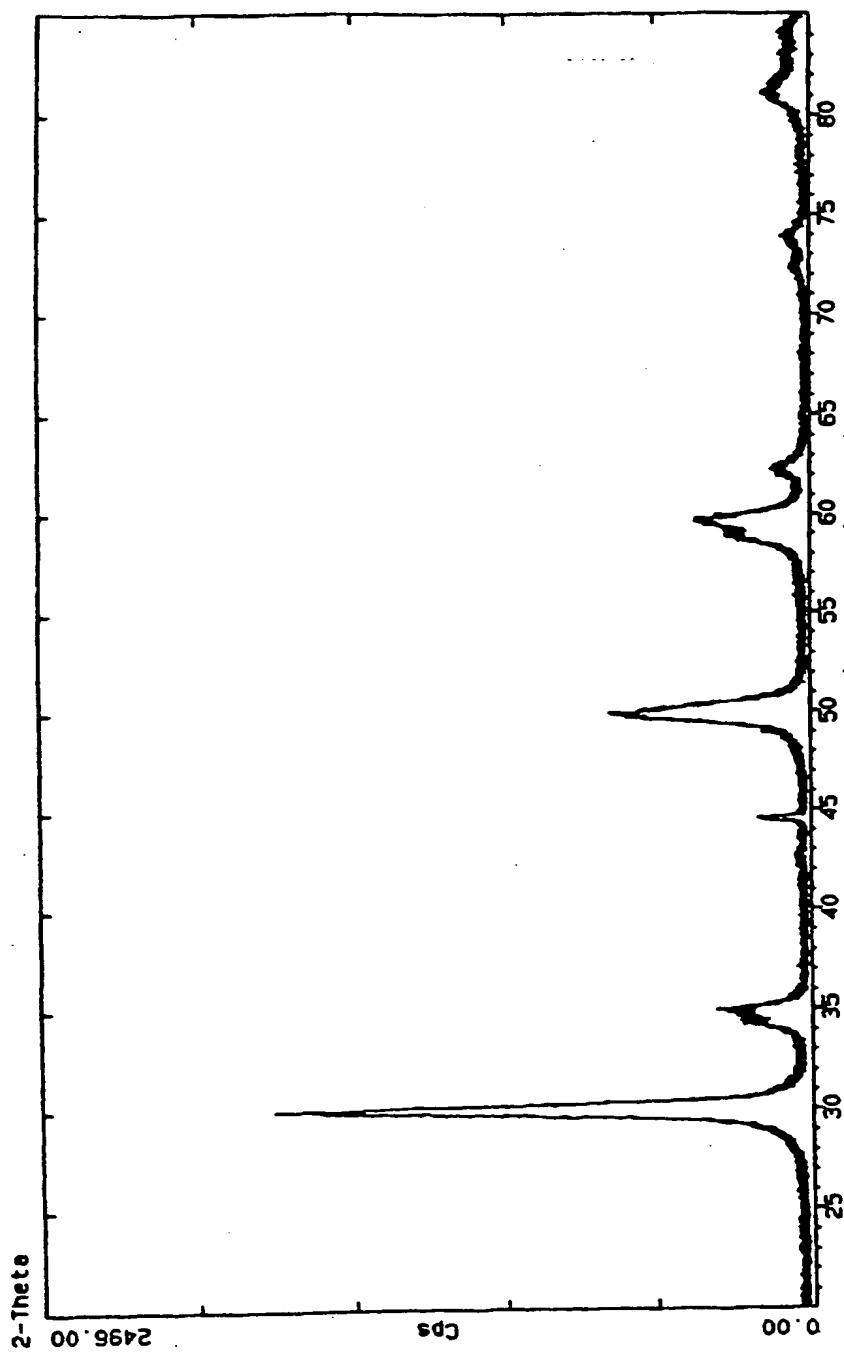
30 23- Procédé selon l'une des revendications 16 à 21, caractérisé en ce qu'on effectue un mûrissement de la suspension obtenue après remise dans l'eau du précipité.

24- Procédé selon la revendication 22 ou 23, caractérisé en ce qu'on effectue le mûrissement précité à une température d'au moins 60°C.

35 25- Revêtement à propriétés catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 15 sur un support du type alumine, oxyde de titane, oxyde de cérium, oxyde de zirconium, silice, spinelles, zéolites, silicates, phosphates de silicoaluminium cristallins, phosphates d'aluminium cristallins.

26- Système catalytique caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement à base d'une composition selon l'une des revendications 1 à 15 sur un substrat.

5 27- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 15 ou d'un système catalytique selon la revendication 26 au traitement de gaz d'échappement des moteurs à combustion interne.



Figure

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No
PCT/FR 96/01003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01G25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01G C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 590 887 (RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) 5 June 1987 see claims 2,5 ---	1,16
A	EP,A,0 605 274 (RHONE POULENC CHIMIE) 6 July 1994 see claims 7,12-24 ---	1,16
A	EP,A,0 629 438 (SANTOKU METAL INDUSTRY CO) 21 December 1994 see claims 1,5 ---	1,16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 1996

Date of mailing of the international search report

29.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/FR 96/01003

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 9215 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-118001 XP002014691 & JP,A,04 055 315 (DAINICHISEIKA COLOR CHEM ET AL) , 24 February 1992 see abstract ---	1,16
A	FR,A,2 701 471 (RHONE-POULENC CHIMIE) 19 August 1994 see claims 1,30 ---	1,16
A,P	WO,A,95 18068 (RHONE POULENC CHIMIE) 6 July 1995 see page 3, line 30 - page 7, line 31	1,16
A	& FR,A,2 714 370 30 June 1995 -----	1,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	nal Application No
PCT/FR 96/01003	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2590887	05-06-87	NONE		
EP-A-605274	06-07-94	FR-A-	2699524	24-06-94
		AU-B-	668236	26-04-96
		AU-A-	5234793	30-06-94
		BR-A-	9305146	01-11-94
		CA-A-	2111892	22-06-94
		FI-A-	935748	22-06-94
		JP-A-	6226094	16-08-94
		ZA-A-	9309353	16-09-94
EP-A-629438	21-12-94	JP-A-	7016452	20-01-95
		US-A-	5478543	26-12-95
FR-A-2701471	19-08-94	AU-B-	668445	02-05-96
		AU-A-	5392494	08-09-94
		BR-A-	9400472	27-09-94
		CA-A-	2115305	11-08-94
		EP-A-	0614854	14-09-94
		FI-A-	940595	11-08-94
		JP-A-	6279027	04-10-94
		ZA-A-	9400837	05-09-94
WO-A-9518068	06-07-95	FR-A-	2714370	30-06-95
		AU-A-	1319495	17-07-95
		CA-A-	2178834	06-07-95
		FI-A-	962586	20-06-96

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. : Internationale No
PCT/FR 96/01003

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C01G25/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C01G C01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,2 590 887 (RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) 5 Juin 1987 voir revendications 2,5 ---	1,16
A	EP,A,0 605 274 (RHONE POULENC CHIMIE) 6 Juillet 1994 voir revendications 7,12-24 ---	1,16
A	EP,A,0 629 438 (SANTOKU METAL INDUSTRY CO) 21 Décembre 1994 voir revendications 1,5 ---	1,16
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 Septembre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29.10.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clement, J-P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der.	: Internationale No
PCT/FR 96/01003	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 9215 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-118001 XP002014691 & JP,A,04 055 315 (DAINICHISEIKA COLOR CHEM ET AL) , 24 Février 1992 voir abrégé ---	1,16
A	FR,A,2 701 471 (RHONE-POULENC CHIMIE) 19 Août 1994 voir revendications 1,30 ---	1,16
A,P	WO,A,95 18068 (RHONE POULENC CHIMIE) 6 Juillet 1995 voir page 3, ligne 30 - page 7, ligne 31 & FR,A,2 714 370 30 Juin 1995 -----	1,16
A		1,16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. : Internationale No
PCT/FR 96/01003

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR-A-2590887	05-06-87	AUCUN		
EP-A-605274	06-07-94	FR-A- AU-B- AU-A- BR-A- CA-A- FI-A- JP-A- ZA-A-	2699524 668236 5234793 9305146 2111892 935748 6226094 9309353	24-06-94 26-04-96 30-06-94 01-11-94 22-06-94 22-06-94 16-08-94 16-09-94
EP-A-629438	21-12-94	JP-A- US-A-	7016452 5478543	20-01-95 26-12-95
FR-A-2701471	19-08-94	AU-B- AU-A- BR-A- CA-A- EP-A- FI-A- JP-A- ZA-A-	668445 5392494 9400472 2115305 0614854 940595 6279027 9400837	02-05-96 08-09-94 27-09-94 11-08-94 14-09-94 11-08-94 04-10-94 05-09-94
WO-A-9518068	06-07-95	FR-A- AU-A- CA-A- FI-A-	2714370 1319495 2178834 962586	30-06-95 17-07-95 06-07-95 20-06-96